

Министерство образования и науки РФ

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

УДК

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по науке
_____ Кружаев В.В.
«___» _____ 2013

ОТЧЕТ

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

В рамках выполнения п.1.2.2.3 Плана реализации мероприятий Программы развития УрФУ на
2013 год

ПО ТЕМЕ:

**Влияние природы полимера, модификации поверхности наполнителя и его дисперсности на
межфазное взаимодействие, магнитные и механические свойства полимерных микро- и
нанокompозитов**

(Заключительный)

Зав. кафедрой высокомолекулярных
соединений, д.х.н., проф.

подпись

дата

С.А. Вшивков

Научный руководитель
д.ф.-м.н., проф.

подпись

дата

А.П. Сафронов

Исполнитель НИР
аспирант

подпись

дата

А.В. Петров

Екатеринбург 2013

Реферат

1. ФИО автора (ов): Петров Антон Владимирович / Petrov Anton Vladimirovich
2. Аннотация: Методами изотермической микрокалориметрии, вибрационной магнитометрии и механического анализа исследованы полимерные микро- и нанокомпозиты на основе стеклообразных и высокоэластичных полимеров, наполненных микро- и наночастицами Fe, наночастицами NiO. Показано, что увеличение количества звеньев метакриловой кислоты в структуре полимера приводит к усилению адгезионного взаимодействия с поверхностью наночастиц NiO. Модификация наночастиц Fe позволяет усилить их адгезионное взаимодействие с полистиролом более чем в два раза и увеличить прочность стеклообразных композитов на 70%. Установлено, что модификация поверхности частиц железа не приводит к ухудшению магнитных свойств композитов, в то время как увеличение степени дисперсности частиц железа позволяет увеличить коэрцитивную силу композитов и уменьшить их остаточную магнитную индукцию на 20%.

By isothermal microcalorimetry, vibrating sample magnetometer and mechanical analysis were studied polymer micro- and nanocomposites based on glassy and elastomeric polymers filled micro-and nanoparticles of Fe, nanoparticles of NiO. It is shown that increasing the number of units of methacrylic acid in the polymer structure results in enhanced adhesive interaction with the surface of the nanoparticles NiO. Modification Fe nanoparticles can enhance adhesive interaction with polystyrene over twice and increase the strength of glassy composites by 70%. It was found that surface modification of the iron particles does not lead to deterioration in the magnetic properties of the composites, while increasing the degree of dispersion of the iron particles can increase the coercive force of the composites and to reduce their remanence of 20%

3. Ключевые слова: полимерные композиты, наночастицы, межфазное взаимодействие, адгезия, прочность, коэрцитивная сила, магнитная индукция / polymer composites, nanoparticles, interfacial interaction, adhesion, strength, coercivity, magnetic induction
4. Тема отчета: Влияние природы полимера, модификации поверхности наполнителя и его дисперсности на межфазное взаимодействие, магнитные и механические свойства полимерных микро- и нанокомпозитов.

Influence of the nature of the polymer, surface modification and dispersion of the filler on the interfacial interaction, the magnetic and mechanical properties of polymer micro-and nanocomposites

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	6
1.1 Объекты исследования.....	6
1.2 Методика эксперимента	10
1.2.1 Методика изотермической микрокалориметрии	10
1.2.2 Методика вибрационной магнитометрии	11
1.2.3 Методика механических испытаний.....	12
1.3 Влияние природы полимера на межфазное взаимодействие в композитах на основе акрилатных полимеров, наполненных наночастицами NiO.	12
1.4 Влияние модификации активной поверхности наночастиц Fe на межфазное взаимодействие и механические свойства стеклообразных композитов.....	16
1.5 Магнитные свойства композитов на основе изопренового каучука, наполненного модифицированными наночастицами железа.	21
1.6 Влияние дисперсности частиц наполнителя на магнитные свойства композитов.	24
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	27
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	29

ВВЕДЕНИЕ

Композиционные полимерные материалы представляют собой широкий класс материалов, где полимерная матрица сочетается с различными по химической природе компонентами, обеспечивающими достижение необходимых функциональных свойств. В последнее время интерес к наполненным полимерным материалам значительно возрос в связи с развитием нанотехнологий и применением нанодисперсных наполнителей. С увеличением степени дисперсности наполнителя увеличивается доля полимера на границе раздела фаз, и в большей степени проявляют себя межфазные эффекты. Большинство исследований свидетельствует о том, что определяющую роль в описании свойств композиционных полимерных материалов и явлений, протекающих на границе раздела фаз играет энергетика межфазного взаимодействия. Так, структурирование полимера в межфазном слое, формирование адсорбционных слоев, уплотнение или разрыхление полимерной матрицы, а также эффект упрочнения полимера в присутствии наполнителей традиционно связывают с проявлением межфазного взаимодействия [1-4]. В этой связи, исследования энергетики межфазных контактов в наполненных полимерных системах актуальны и востребованы, но их практическая реализация сопровождается рядом методических сложностей. В работе [5] авторы приводят четыре фактора, определяющие свойства наполненного полимерного материала: химическая природа компонентов, содержание наполнителя, распределение частиц наполнителя в полимерной матрице и межфазное взаимодействие, которое характеризуется работой адгезии полимера к поверхности наполнителя.

Наиболее информативным методом оценки межфазного взаимодействия является термодинамический метод, основанный на определении энтальпии (ΔH_m) и энергии Гиббса (ΔG_m) смешения компонентов полимерной композиции изотермической калориметрией и сорбции паров растворителя. Метод впервые был предложен в работах А.А. Тагер для растворов полимеров [6] и основан на использовании термохимического цикла. Развитие метода показало его применимость не только для растворов и гелей полимеров [7], но и для композиций полимера с пластификаторами [8], стабилизаторами [9] и наполнителями [10-13].

В работе [11] было предложено рассматривать величину ΔH_m для процесса формирования наполненной полимерной композиции как сумму двух вкладов, обусловленных взаимодействием на межфазной границе ($\Delta H_{\text{взаим}}$) и изменениями структуры полимерной матрицы ($\Delta H_{\text{стр}}$) вблизи межфазной границы.

$$\Delta H_m = \Delta H_{\text{взаим}} + \Delta H_{\text{стр}} \quad (1.1)$$

Взаимодействие на межфазной границе составляет суть адгезии полимера к поверхности, а структурные изменения определяются релаксационным и фазовым состоянием полимера, в частности изменениями степени кристалличности для кристаллических полимеров и

неравновесной стеклообразной структуры для полимеров находящихся в стеклообразном состоянии.

В работе [12] предложена термодинамическая модель, описывающая суперпозицию вкладов адгезионного взаимодействия и изменения неравновесной стеклообразной структуры полимера в энтальпию смешения композита. Рассматривая энтальпию взаимодействия как тепловой эффект адгезионного контакта, величина которого пропорциональна количеству межфазных контактов в соответствии с уравнением Ленгмюра, было получено уравнение:

$$\Delta H_{\text{взаим}} = \Delta H_{\text{адг}}^{\infty} \frac{K(1 - \omega_{\text{нап}})\omega_{\text{нап}}S_{\text{уд}}}{K(1 - \omega_{\text{нап}}) + \omega_{\text{нап}}S_{\text{уд}}} \quad (1.2)$$

где $\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$ – энтальпия адгезии в насыщенном адгезионном слое, K – константа достижения адгезионного равновесия, $\omega_{\text{нап}}$ – массовая доля наполнителя в композите, $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность наполнителя.

При рассмотрении структурного вклада в энтальпию смешения учитывалось, что межфазное взаимодействие вызывает дополнительное структурное стеклование полимера. Для оценки структурного вклада были использованы представления о неравновесных вакансиях в структуре стеклообразного полимера и увеличении их числа в межфазном слое вблизи поверхности наполнителя. Выражение для структурного вклада имеет вид:

$$\Delta H_{\text{стр}} = -\frac{\varepsilon_{22}}{M_{\text{зв}}} \varphi_{\text{пол}} \gamma \exp\left(-\frac{1 - \omega_{\text{нап}}}{\omega_{\text{нап}} S_{\text{уд}} d_{\text{пол}} l_0}\right) \quad (1.3)$$

где ε_{22} – энергия когезии полимера, $M_{\text{зв}}$ – молекулярная масса звена полимера, $\varphi_{\text{пол}}$ – объемная доля полимера, γ – максимальное увеличение доли вакансий вблизи поверхности полимера, $d_{\text{пол}}$ – плотность полимера, l_0 – характерная толщина стеклообразного поверхностного адгезионного слоя.

Адекватность предложенной термодинамической модели была подтверждена на примере композиций полистирола наполненного дисперсным оксидом цинка [12]. Предсказываемый термодинамической моделью характер концентрационных зависимостей энтальпии смешения полимерной матрицы с наполнителем подтвердился экспериментально, что позволило проанализировать полученный результат с учетом представлений о вкладах адгезионного взаимодействия и структурных изменений.

Целью настоящей работы было установить влияние природы полимера и модификатора поверхности наночастиц, степени дисперсности частиц наполнителя на межфазное взаимодействие, магнитные и механические свойства композитов на основе стеклообразных и эластичных полимерных матриц, наполненных микро- и наночастицами.

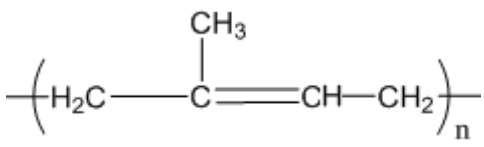
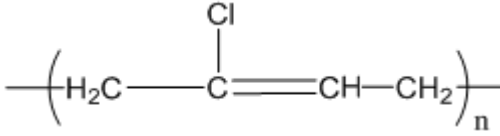
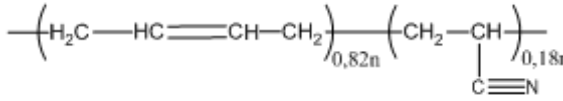
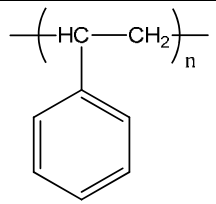
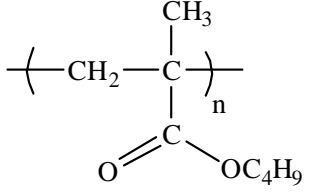
1. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1 Объекты исследования

В качестве полимерной матрицы для полимерных композитов были использованы промышленные полимеры: синтетический изопреновый каучук СКИ (ГОСТ 14925-79 изм. 1-8), полихлоропрен ПХП (LANXESS), сополимер акрилонитрила и бутадиена с содержанием акрилонитрильных групп 18 масс. % СКН-18 (ТУ 38.103488-89), полистирол ПС (ГОСТ 12998-85), полибутилметакрилат ПБМА (ТУ 6-01-958-89), полиметакриловая кислота (ПМАК), сополимеры бутилметакрилата с метакриловой кислотой с содержанием последней 1 и 5 масс. % БМК-1 и БМК-5 соответственно (ТУ 2216-488-00208947-2007). ПМАК была синтезирована по методике [14]. Характеристики использованных полимеров приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1

Характеристики полимеров

Название	Формула звена	Молекулярная масса	d, г/см ³	T _с , К***
СКИ		5,4×10 ⁵ * Бензол, K=5,02·10 ⁻⁴ дл/г α=0,675	0,92	203
ПХП		2,8×10 ⁵ * Бензол, K=2·10 ⁻⁴ дл/г α=0,7	1,15	223
СКН-18		1,3×10 ⁵ * Метилэтилкетон, K=3,51·10 ⁻⁴ дл/г α=0,69	0,94	228
ПС		2×10 ⁵ * Толуол K=1,7·10 ⁻⁴ дл/г α=0,69	1,06	373
ПБМА		1,7×10 ⁵ ** Изопропанол K _D =0,63·10 ⁻⁸ м ² /с b=-0,5	1,05	293

1	2	3	4	5
ПМАК	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \\ \text{C} \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{OH} \end{array}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_n$	$6 \times 10^4 *$ 0,2 М р-р NaCl в воде $K=1,83 \cdot 10^{-5} \text{ дЛ/Г}$ $\alpha=0,62$	1,01	491
БМК-1	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \\ \text{C} \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_{0,99n} - \left(\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \\ \text{C} \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{OH} \end{array}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_{0,1n}$	$6 \times 10^5 *$ Хлороформ $K=0,29 \cdot 10^{-4} \text{ дЛ/Г}$ $\alpha=0,78$	1,05	305
БМК-5	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \\ \text{C} \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_{0,95n} - \left(\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \\ \text{C} \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{OH} \end{array}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_{0,5n}$	$3,2 \times 10^5 **$ Изопропанол $K_D=0,63 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$ $b=-0,5$	1,04	323

(*)-метод вискозиметрии, (**) -метод динамического светорассеяния, (***)-термомеханический метод.

В качестве наполнителей были взяты промышленные образцы микродисперсного порошка железа (ГОСТ 13610-79), полученного методом термического разложения пентакарбонилжелеза. Нанопорошки железа и оксида никеля для выполнения работы были синтезированы методом электрического взрыва проволоки [15] в лаборатории импульсных процессов института электрофизики УрО РАН. Метод заключается в испарении металлической проволоки высоковольтным электрическим разрядом в заданной атмосфере и последующей конденсации паров в наночастицы сферической формы. Для получения модифицированных нанопорошков железа на первом этапе, методом электрического взрыва проволоки в атмосфере аргона были получены наночастицы неактивированного железа. Активная поверхность наночастиц железа была модифицирована путем помещения неактивированных наночастиц в приемник, содержащий жидкую модифицирующую среду: гексан, толуол, 0,6% раствор олеиновой кислоты в гексане, 0,5% раствор СКИ в толуоле, 1% раствор ПС в толуоле.

Удельная поверхность частиц была определена методом БЭТ [16] по низкотемпературной сорбции паров азота с помощью автоматической сорбционной установки «Micromeritics TriStar 3020». Величина удельной поверхности микро- и наночастиц активированного Fe составили 0,2 и 9,35 м²/г соответственно. Для нанопорошка NiO S_{уд}=16,6 м²/г.

Согласно данным рентгенофазового анализа, полученным с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance, наночастицы NiO содержат 98% кубической гранецентрированной фазы и 2%

металлического никеля, а пассивированные оксидной пленкой наночастицы Fe представляли собой α -Fe. Содержание оксидной фазы для наночастиц железа находилось за пределами обнаружения РФА.

Характеристики наночастиц модифицированного железа приведены в таблице 1.2.

Таблице 1.2. Характеристики наночастиц модифицированного железа.

№	Модификатор поверхности	Условное обозначение	Фазовый состав, %			$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$
			α -Fe	α -Fe аустенит	оксиды	
1	гексан	Fe (Г)	97,7	2.3	-	9
2	толуол	Fe (Т)	88.6	6.7	4.7	9
3	олеиновая кислота	Fe (ОК)	97.6	2.4	-	9
4	изопреновый каучук	Fe (СКИ)	95.3	3.1	1.6	9
5	полистирол	Fe (ПС)	94.8	3.5	1.7	9

Электронные микрофотографии микропорошка Fe, а также нанопорошков Fe и NiO, позволяющие судить о форме частиц наполнителей, полученные на сканирующем электронном микроскопе LEO982 и просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2100, показаны на рисунке 1.1.

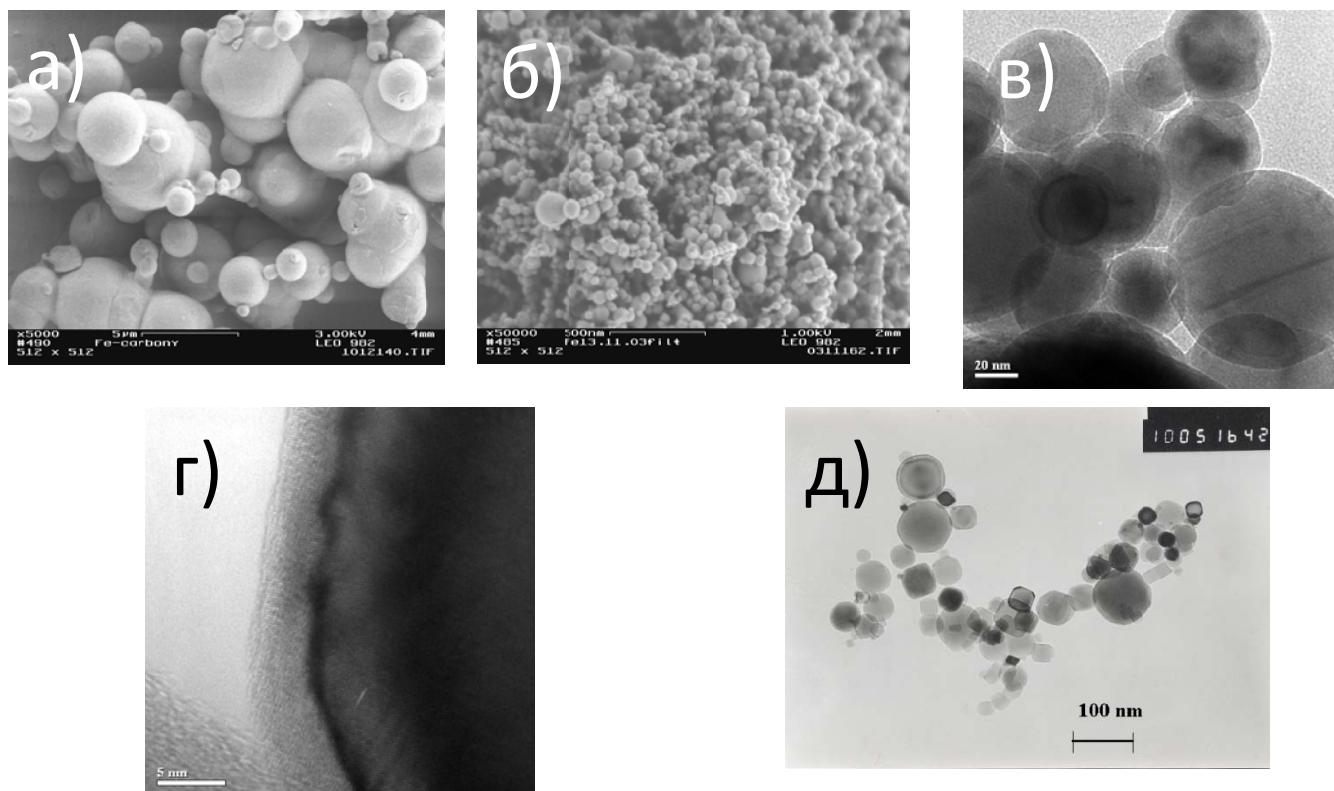


Рис. 1.1 Электронные микрофотографии микро- (а) и наночастиц Fe (б), наночастиц Fe, покрытых полистиролом (в) и наночастиц NiO (д).

Как видно из рисунка 1.1 все частицы имели сферическую форму.

Методика приготовления композитов на основе эластичной матрицы

К 40 мл 5% раствора ПХП, СКИ, СКН-18 в смешанном растворителе толуол/этилацетат (3:2) были добавлены 0,04 г серы технической (ГОСТ 127.4-93), 0,03 г сульфенамида Ц (N-циклогексил-1,3-бензотиазол-2-сульфенамид) (ТУ 2491-055-057) и 0,03 г стеарина (ГОСТ 6484-96). Смесь тщательно перемешивали до получения однородного раствора. Затем к полученному раствору добавляли навески наполнителя (микроFe, nanoFe) для получения композиции с массовым содержанием магнитного наполнителя от 10 до 90%. Наполнитель был равномерно диспергирован в растворе полимера при помощи ультразвукового диспергатора Cole Parmer CPX750 (частота 20 кГц, мощность 300 Вт) в течение 10 мин в режиме чередования 10 с импульсов и 10 с пауз. Пленка магнитной полимерной композиции была получена методом полива приготовленной суспензии на тефлоновую подложку. Удаление растворителя проводили в вакууме при температуре 25°C до постоянной массы. Полученные композиты вулканизовали методом термопрессования при давлении 2 атм: СКИ при 135°C в течение 40 мин; СКН-18 при 150°C в течение 50 мин; ПХП при 143°C в течение 20 мин и использовали для измерения магнитных свойств.

Методика приготовления композитов на основе акрилатных полимеров

Методом полива из раствора на стеклянную поверхность были получены пленочные полимерные композиты, в которых содержание наполнителя варьировалось от 10 до 90 масс. %. Для приготовления пленок ПБМА, БМК-1 и БМК-5 использовали 10%-ный базовый раствор полимера в изопропиловом спирте, для ПМАК – в этиловом спирте. Затем к определенному объему базового раствора добавляли рассчитанное количество суспензии нанопорошка NiO в соответствующем растворителе, предварительно подвергнутой ультразвуковой обработке на ультразвуковом дезинтеграторе Cole Palmer CPX 750 (частота 20 кГц, мощность 300 Вт) в течение 2 мин. Полученные таким образом суспензии нанопорошка в полимерном растворе снова подвергали ультразвуковому диспергированию в течение 30 мин и выливали на стеклянную поверхность, после чего оставляли на 12–24 ч для испарения растворителя.

Методика получения полимерных композитов на основе модифицированных наночастиц железа.

К 15 мл 5% раствора СКИ в толуоле, 7 мл 12% раствора ПС в толуоле добавляли навески суспензии модифицированного нанопорошка железа для получения композитов с содержанием наполнителя 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 и 90 масс. %. Наночастицы были равномерно диспергированы в растворе полимера при помощи ультразвукового диспергатора Cole Parmer CPX750 (частота 20 кГц, мощность 300 Вт) в течение 5 мин в режиме чередования 15 с импульсов и 10 с пауз. Пленка магнитонаполненного композита была получена методом полива

приготовленной суспензии на стеклянную подложку. Готовые композиты сушили в вакууме при 25°C до постоянной массы. В качестве системы сравнения были получены полимерные композиты на основе наночастиц железа, пассивированных оксидной пленкой. Для этого к 15 мл 5% раствора СКИ в толуоле, 7 мл 12% раствора ПС в толуоле добавляли навески воздушносухого нанопорошка железа, после чего проводили те же операции, что и для композитов на основе модифицированных наночастиц.

1.2 Методика эксперимента

1.2.1 Методика изотермической микрокалориметрии

Энтальпия межфазного взаимодействия в полимерных микро- и нанокомпозитах была исследована методом изотермической микрокалориметрии с использованием микрокалориметра типа Кальве ДАК 1-1 чувствительностью 10^{-6} Дж/с. В тонкостенную стеклянную ампулу помещали точную навеску полимера, композиции или нанопорошка (~0,03 г). После термостатирования в калориметрической ячейке запаянную ампулу разбивали в избытке хлороформа, измеряя энтальпии растворения композиций, полимеров и энтальпии смачивания магнитных порошков. Погрешность измерения составляла 5% для тепловых эффектов от 0,05 до 0,5 Дж и 2% для тепловых эффектов от 0,5 до 5 Дж.

Энтальпия межфазного взаимодействия в твердом полимерной композите не может быть определена непосредственно измерением, поскольку твердые порошки самопроизвольно не смешиваются с полимерной матрицей. В подобных случаях общепринятым подходом является использование термохимического цикла, основанного на законе Гесса о независимости энтальпии процесса от пути его осуществления [17]. При помощи закона Гесса можно вычислить энтальпию какого-либо процесса без её непосредственного измерения, если известны энтальпии процессов, комбинированием которых данный процесс может быть представлен. В работах [18,¹⁹] был предложен термохимический цикл для измерения энтальпии взаимодействия полимеров с твердыми порошкообразными веществами. Для изученных в настоящей работе композиций цикл представлен на рис. 1.2.

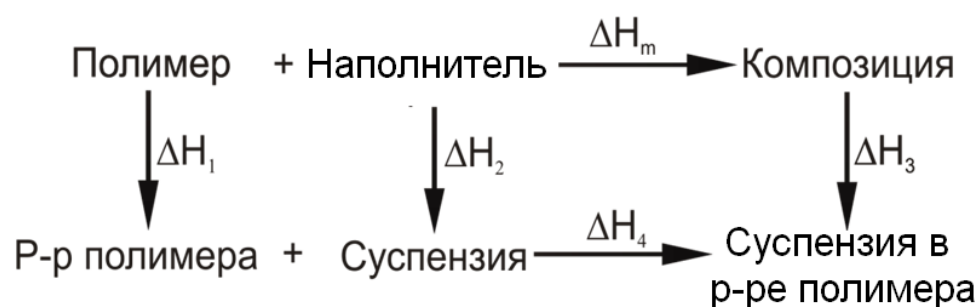


Рис.1.2 Термохимический цикл для расчета энтальпии смешения полимерного композита.

Экспериментально измеряли энтальпии растворения полимеров, полимерных нанокомпозитов и энтальпии смачивания поверхности нанопорошков одним и тем же растворителем. Природа растворителя не имеет значения. Единственное условие — полное диспергирование в жидкой среде в процессе измерения. Это достигается при использовании термодинамически “хороших” [17] растворителей для полимера. Для большинства использованных в работе полимеров «хорошим» растворителем является хлороформ. Для ПМАК в качестве растворителя использовали дистиллированную воду.

На основании измеренных в эксперименте величин ΔH_1 , ΔH_2 , ΔH_3 и ΔH_4 рассчитано значение энтальпии смешения композиции по формуле:

$$\Delta H_m = \omega_1 \Delta H_1 + \omega_2 \Delta H_2 - \Delta H_3 + \Delta H_4 \quad (1.4)$$

где ΔH_m — энтальпия образования (смешения) композиции, Дж/г; ΔH_1 , ΔH_3 — энтальпии растворения полимера и композиции, Дж/г; ΔH_2 — энтальпия смачивания магнитного нанопорошка, Дж/г; ω_1 и ω_2 — массовая доля полимера и магнитного порошка, соответственно; ΔH_4 — энтальпии смешения раствора полимера с суспензией порошка наполнителя, Дж/г.

1.2.2 Методика вибрационной магнитометрии

Коэрцитивная сила и остаточная магнитная индукция и намагниченность насыщения магнитных полимерных композитов была определена методом вибрационной магнитометрии с использованием вибрационного магнитометра ВМ-115, принципиальная схема которого приведена на рисунке 1.3.

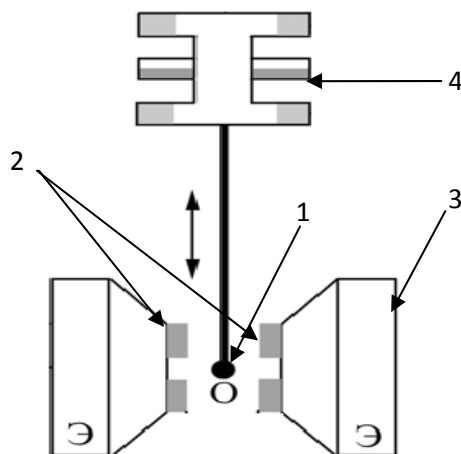


Рис. 1.3 Принципиальная схема вибрационного магнитометра.

Исследуемый образец (1) и система неподвижных измерительных катушек (2) находятся в непосредственной близости друг от друга в однородном поле намагничивающего устройства (3) электромагнита. При помощи электродинамической системы (4) осуществляются периодические

колебания образца. При этом в измерительных катушках наводится ЭДС индукции (E), величина которой равна

$$E = K \cdot M \cdot \alpha \cdot \omega, \quad (1.5)$$

где M - магнитный момент образца, α - амплитуда, ω - частота колебаний, K - коэффициент, зависящий от геометрии образца, числа витков и формы измерительных катушек, расположения их относительно образца.

Точное выражение для расчета магнитного момента образца по формуле (1.5) определить практически невозможно из-за неопределенности в величине коэффициента K . Поэтому измерение с помощью вибрационного магнитометра производили методом сравнения с эталонным образцом чистого отожденного никеля, намагниченность насыщения которого известна. Эталонный образец имел такую же форму и размеры и вибрировал в том же объеме намагничивающего поля с той же частотой и амплитудой, что и исследуемый образец. Поэтому удельная намагниченность испытуемого образца в любом поле определялась из соотношения

$$\sigma_x = \frac{\sigma_3 \cdot M_3 \cdot \alpha}{\alpha_3 \cdot M},$$

где σ_x , α , M , σ_3 , α_3 , M_3 - удельная намагниченность, измеряемый сигнал и масса исследуемого и эталонного образцов соответственно.

Экспериментально была измерена основная кривая размагничивания. Установка позволяла проводить измерения в магнитных полях напряженностью до ± 20 кЭ. Измерения на вибрационном магнитометре производились на образцах, помещенных в медную капсулу с внешним диаметром 6,5 мм и высотой 2,6 мм.

1.2.3 Методика механических испытаний

Механические свойства композитных пленок исследовали на рычажной машине С.Н. Жукова путем одноосного растяжения образца при изменяющемся деформирующем напряжении. Из образцов пленочных композитов при помощи штанцевого ножа вырубали лопатку с размерами рабочей части 22 мм×3 мм. Испытуемый образец закрепляли в зажимах и подвергали растяжению, фиксируя нагрузку, при которой происходил разрыв образца. Измерения проводились не менее чем в семи параллелях. Погрешность измерения составляла $\pm 0,15$ МПа.

1.3 Влияние природы полимера на межфазное взаимодействие в композитах на основе акрилатных полимеров, наполненных наночастицами NiO.

Для исследования влияния природы полимера на межфазное взаимодействие в композитах, наполненных наночастицами NiO, по методике, представленной на стр.10, были получены композиты на основе ПБМА, БМК-1, БМК-5 и ПМАК. Характеристики использованных

акрилатных полимеров и наночастиц NiO приведены в разделе 1.1. Экспериментально методом изотермической микрокалориметрии были измерены энтальпии растворения полимеров, энтальпии смачивания наночастиц NiO и энтальпии растворения композитов в общем растворителе. В качестве общего растворителя был использован хлороформ (для композитов на основе ПМАК – вода). На рисунке 1.4 представлена зависимость энтальпии растворения композитов от массовой доли наполнителя. Как видно из рисунка 1.4, зависимости носят экзотермический характер во всей области составов. Значения энтальпии растворения при нулевом содержании наполнителя (левая ось) соответствует энтальпии растворения индивидуального полимера. Точка, отвечающая 100% наполнению (правая ось), соответствует энтальпии смачивания наночастиц NiO. Энтальпия смачивания наночастиц NiO водой составляет -6,6 Дж/г, а хлороформом – -2,8 Дж/г. Концентрационные зависимости энтальпии растворения для всех композитов имеют вид плавных возрастающих кривых.

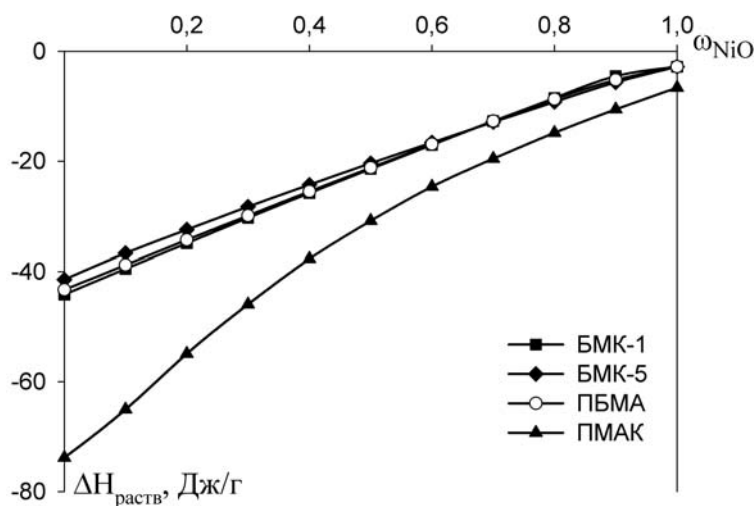


Рис. 1.4. Зависимости энтальпии растворения композитов от содержания наполнителя NiO для систем на основе полимеров: ПБМА, БМК-1, БМК-5 и ПМАК.

Из рисунка видно, что все зависимости находятся в области отрицательных значений. Зависимости для сополимеров БМК-1 и БМК-5 находятся в области значений энтальпии между гомополимерами: ПБМА и ПМАК.

На основании данных рисунка 1.4 по термохимическому циклу с использованием уравнения (1.4) были рассчитаны значения энтальпии смешения ΔH_m во всей области составов. Зависимости энтальпии смешения от содержания наночастиц NiO представлены на рисунке 1.5.

Как видно из рисунка, взаимодействие полимера с наполнителем для всех исследованных композиций носит экзотермический характер во всей области составов. Экспериментальные данные энтальпии смешения компонентов наполненных композиций были проанализированы с

использованием рассмотренного ранее термодинамического подхода и приведенных выше уравнений (1.1-1.3).

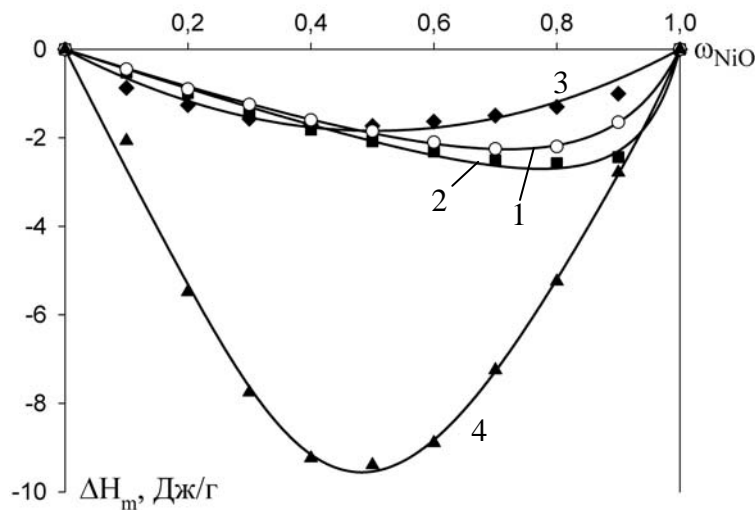


Рис. 1.5. Зависимости энтальпии смешения NiO с полимерами: 1 – ПБМА, 2 – БМК-5, 3 – БМК-1, 4 – ПМАК от содержания наполнителя в пленочной композиции. Точки – экспериментальные данные, линии – результат аппроксимации.

При температуре калориметрического эксперимента 298 К ПБМА находится в высокоэластическом состоянии [13]. Энтальпия смешения высокоэластического полимера с наполнителем определяется только энергетикой межфазного взаимодействия, исключая структурный вклад, т.к. надмолекулярная структура полимера равновесна. Исходя из этого, концентрационная зависимость энтальпии смешения ПБМА с оксидом никеля была аппроксимирована с использованием уравнения (1.2) для расчета параметра $\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$ – энтальпии адгезии в насыщенном адгезионном слое. Энтальпия смешения компонентов в композициях на основе ПМАК носит интегральный характер и в соответствии с уравнением (1.1) состоит из двух вкладов: адгезионного и структурного. Наличие структурного вклада обусловлено стеклообразным состоянием ПМАК при температуре 298 К [20]. Структурный вклад отражает усиление неравновесного состояния конформаций макромолекул, что, в соответствии с используемым термодинамическим подходом, проявляется в увеличении доли метастабильных вакансий полимера вблизи поверхности наполнителя. Концентрационные зависимости энтальпии смешения ПМАК с оксидом никеля были аппроксимированы комбинацией уравнений (1.1-1.3) для расчета параметра $\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$, а также параметров γ – степени увеличения доли вакансий вблизи поверхности и l_0 – толщины поверхностного адгезионного слоя. Сополимеры БМК-1 и БМК-5 имеют температуры стеклования близкие к температурам калориметрического эксперимента 295 и 299 К соответственно [13]. Учитывая пограничное состояние сополимеров, концентрационные

зависимости энтальпии смешения также были аппроксимированы комбинацией уравнений (1.1-1.3), учитывающих вклады межфазного взаимодействия и релаксации стеклообразной структуры.

Значения энергии когезии полимеров, необходимые для аппроксимации экспериментальных данных, рассчитывали с помощью программы квантово-механического моделирования CAChe 7.5 [21] и они составили -39.8 и -38.4 кДж/моль для ПБМА, ПМАК соответственно. Величины энергии когезии для сополимеров были рассчитаны по аддитивной схеме. В таблице 1.3 приведены рассчитанные в результате аппроксимации экспериментальных данных значения параметров.

Таблица 1.3. Значения параметров межфазного взаимодействия

	$\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$, Дж/м ²	γ	l_0 , нм
ПБМА	-0,26	0	0
БМК-1	-0,31	0,006	38
БМК-5	-0,45	0,016	64
ПМАК	-1,40	0,055	30

Для систем ряда ПБМА – БМК-1 – БМК-5 – ПМАК величина предельной энтальпии адгезии увеличивается, т.е. становится более экзотермичной, что свидетельствует об усилении взаимодействия с поверхностью NiO. Соплимер БМК-1 по сравнению с ПБМА содержит 1 масс. % звеньев метакриловой кислоты, т.е. часть сложноэфирных групп замещается на карбоксильные группы. С увеличением содержания карбоксильных групп, в рассматриваемом ряду полимеров, усиливается и взаимодействие с поверхностью наполнителя. По-видимому, межфазное взаимодействие в системах реализуется преимущественно посредством карбоксильных групп. Соединения, содержащие карбоксильные группы могут участвовать в электростатическом полярном взаимодействии, а также специфическом донорно-акцепторном и кислотнo-основном взаимодействии.

Предполагая, что в системах реализуется полярное электростатическое взаимодействие, были рассчитаны значения дипольных моментов звеньев ПБМА и ПМАК с помощью программы WinMORAC 7.21 в приближении PM3. Оказалось, что полимеры ПБМА и ПМАК, несмотря на различия в природе боковых заместителей, имеют близкие значения величины дипольного момента звена 1.99 и 1.91 Д соответственно. Соплимеры БМК-1 и БМК-5 по химической природе незначительно отличаются от ПБМА и интегральные дипольные моменты для сополимеров, рассчитываемые по аддитивной схеме, близки к значению для ПБМА. Близость значений дипольных моментов свидетельствует о незначительном изменении полярности

макромолекулярной цепи в ряду полимеров. Следовательно, в условиях реализации полярного электростатического взаимодействия, можно ожидать отсутствие различий в энергетике взаимодействия полимеров указанного ряда с поверхностью одного и того же наполнителя. Действительно по данным работы [13] величина энтальпии адгезии полимеров ряда ПБМА – БМК-1 – БМК-5 – ПМАК к неполярной поверхности наночастиц никеля покрытых углеродом практически одинакова. По-видимому, увеличение энтальпии адгезии по отношению к оксидной поверхности NiO свидетельствует о проявлении специфического межфазного взаимодействия с увеличением содержания звеньев метакриловой кислоты в полимерной цепи.

Значения параметра γ – максимального увеличения доли метастабильных вакансий стеклообразных полимеров в присутствии дисперсного NiO также приведены в таблице 1.3. Метастабильные вакансии являются структурными элементами полимеров в стеклообразном состоянии. Их наличие обусловлено метастабильной природой данного состояния полимера, в котором макромолекулы находятся в неравновесных конформациях с бóльшим свободным объемом [6]. Увеличение доли вакансий свидетельствует о разрыхлении пограничного слоя полимера и усилении неравновесного состояния макромолекул вблизи поверхности наполнителя. В ряду ПБМА – БМК-1 – БМК-5 – ПМАК наблюдается рост параметра γ от 0 до 0,050. Рост параметра коррелирует с увеличением температуры стеклования в рассматриваемом ряду, что обусловлено химической природой полимера. Увеличение числа карбоксильных групп приводит к уменьшению кинетической гибкости цепи и препятствует плотной упаковке макромолекул. Кроме того, сильное взаимодействие полимеров, содержащих звенья метакриловой кислоты, с поверхностью NiO способствует закреплению неравновесных конформаций цепи на поверхности наполнителя, что также приводит к росту величины γ .

1.4 Влияние модификации активной поверхности наночастиц Fe на межфазное взаимодействие и механические свойства стеклообразных композитов.

Влияние модификации поверхности наночастиц Fe на межфазное взаимодействие в композитах на основе полистирола.

Предыдущие исследования показали, что наночастицы Fe, активная поверхность которых была модифицирована изопреновым каучуком (Fe_{ски}), обладают наибольшей адгезией к изопреновому каучуку, так как имеют олеофильную поверхность с большим числом петель и хвостов, образованных необратимо адсорбированными макромолекулами. Поэтому, для исследования влияния модификации поверхности наночастиц Fe на межфазное взаимодействие в стеклообразных композитах были получены композиты на основе типичного стеклообразного полимера – полистирола, наполненного наночастицами Fe_{ски}. В качестве системы сравнения были

использованы композиты на основе полистирола, наполненного обычными наночастицами Fe с оксидной поверхностью ($Fe_{окс}$).

На рисунке 1.6 приведены кривые растворения композитов на основе ПС, наполненных наночастицами $Fe_{окс}$ и $Fe_{ски}$. Точка на графике, соответствующая нулевой степени наполнения (левая ось), отвечает энтальпии растворения полистирола в хлороформе и составляет -23,8 Дж/г. На правой оси ординат находятся точки, соответствующие энтальпии смачивания нанопорошков. Как видно из графика, зависимости для обеих систем лежат в области отрицательных значений энтальпии растворения и имеют точки перегиба. Зависимость для системы ПС/ $Fe_{окс}$ более плавная, тогда как для системы ПС/ $Fe_{ски}$ наблюдается четкий максимум в области высоконаполненных композиций.

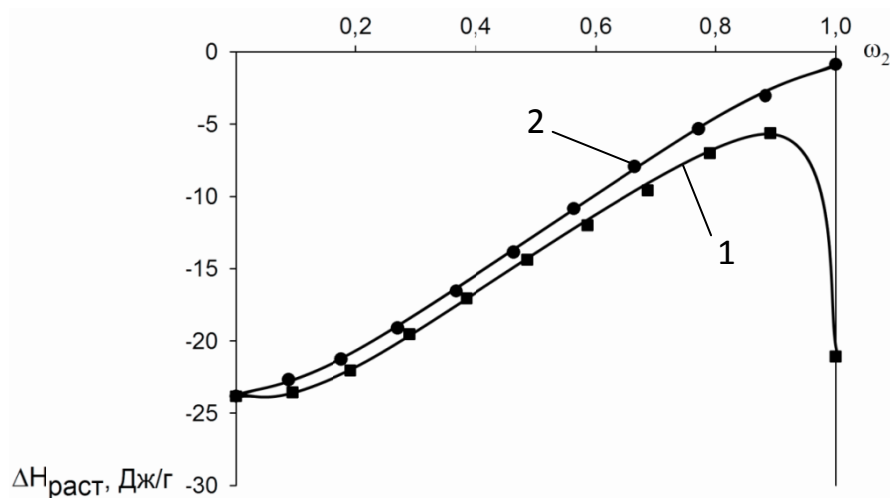


Рис. 1.6 Концентрационная зависимость энтальпии растворения композитов на основе ПС:

1- $Fe_{ски}$; 2- $Fe_{окс}$.

На основании данных рисунка 1.6 по термохимическому циклу с использованием уравнения (1.4) были рассчитаны значения энтальпии смешения композитов ΔH_m . На рисунке 1.7 представлены концентрационные зависимости энтальпии смешения для композитов на основе полистирола, наполненного наночастицами $Fe_{ски}$ и $Fe_{окс}$.

Зависимости для обеих систем имеют вид знакопеременных кривых, что типично для композитов на основе стеклообразной матрицы. Для системы ПС/ $Fe_{ски}$ зависимость практически полностью лежит в области экзотермических значений энтальпии смешения, а минимальное значение энтальпии смешения достигает -16 Дж/г, в то же время для системы ПС/ $Fe_{окс}$ имеется широкая область положительных значений энтальпии смешения, а её абсолютные значения не превышают 2 Дж/г.

В случае композитов на основе полистирола энтальпия смешения помимо адгезионного вклада включает вклад структурных изменений [12]. Поэтому для расчета параметров

адгезионного взаимодействия и стеклообразной структуры использовались уравнения (1.1-1.3). Энергия когезии полистирола, используемая для расчета структурного вклада в энтальпию смешения композитов, была вычислена при помощи программного пакета для квантово-химических расчетов CAChe 7.5 и составила 20 кДж/м³. Полученные в результате интерполяции значения параметров приведены в таблице 1.4.

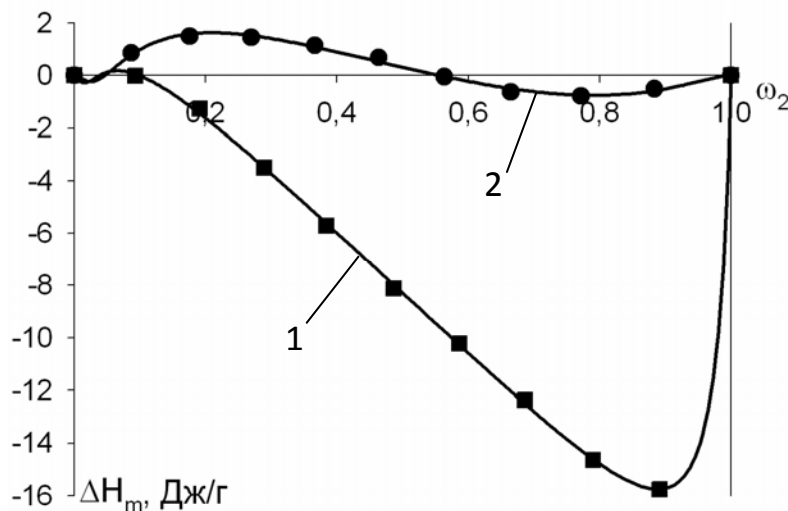


Рис. 1.7 Зависимость энтальпии смешения от содержания наполнителя для композитов на основе полистирола: 1-Fe_{СКИ}; 2- Fe_{окс}. Точки – экспериментальные данные, линии – результат интерполяции.

Таблица 1.4. Параметры $\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$, К, γ , l_0 для композитов на основе ПС.

Наполнитель	$\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$, Дж/м ²	К	$\gamma \times 10^2$	l_0 , нм
Fe _{СКИ}	-3,09	304,85	2,08	2143
Fe _{окс}	-1,34	38,4	3,17	968

Из таблицы 1.4 видно, что значения $\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$ для модифицированных наночастиц Fe_{СКИ} значительно больше, чем для частиц покрытых оксидной пленкой (Fe_{окс}). Это говорит о существенном улучшении адгезионного взаимодействия стеклообразного полимера с наночастицами железа в результате модификации их поверхности.

Модификация поверхности наночастиц Fe изопреновым каучуком приводит не только к усилению адгезии между компонентами композита, но и изменяет структуру граничных слоев стеклообразных композитов. Как видно из таблицы 1.4, при использовании наночастиц Fe_{СКИ} параметр γ , характеризующий максимальное увеличение доли метастабильных вакансий вблизи поверхности раздела фаз, снижается на треть по сравнению с композитами, наполненными нанопорошком Fe_{окс}, что, вероятно, связано с наличием петель и хвостов на поверхности

наночастиц $\text{Fe}_{\text{СКИ}}$, которые простираются в объем полимера, тем самым эффективно уплотняя рыхлые граничные слои, сформированные ПС.

В то же время характерная толщина поверхностных адгезионных слоев l_0 при использовании модифицированных наночастиц Fe увеличивается вдвое по сравнению с композитами, наполненными наночастицами Fe с оксидной оболочкой. Наблюдаемое явление, по-видимому, обусловлено несовместимостью ПС и СКИ в полимерной смеси [22], в результате чего в граничных слоях возникает микрогетерогенность, которая эффективно увеличивает их протяженность.

Влияние модификации поверхности наночастиц Fe на механические свойства композитов на основе полистирола.

Для исследования влияния модификации поверхности наночастиц железа на механические свойства полимерных композитов была выбрана система ПС/ $\text{Fe}_{\text{СКИ}}$. В качестве системы сравнения была использована система ПС/ $\text{Fe}_{\text{ОКС}}$. Было изучено влияние модификации поверхности наночастиц железа на прочность композитов при разрыве. В работе использовали пленки композитов толщиной 80 – 140 мкм с содержанием наночастиц от 0 до 50%. При большем наполнении пленки становились слишком хрупкими и были непригодны для механических испытаний.

На рисунке 1.8 приведены зависимости разрывной прочности σ_p композитов на основе полистирола от содержания наночастиц железа.

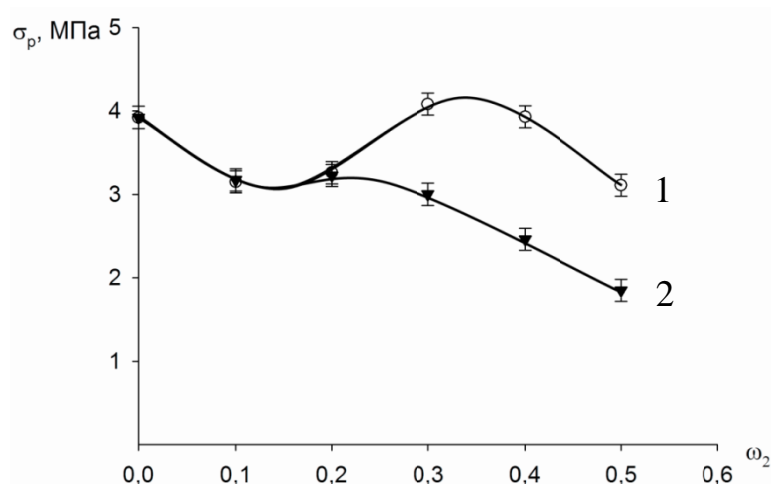


Рис. 1.8 Зависимость разрывной прочности композитов на основе ПС от степени наполнения: 1- $\text{Fe}_{\text{СКИ}}$; 2- $\text{Fe}_{\text{ОКС}}$

Как видно из рисунка 1.8, при степенях наполнения до 20% зависимость σ_p от степени наполнения для композитов на основе модифицированных наночастиц $\text{Fe}_{\text{СКИ}}$ совпадает с

зависимостью для композитов, наполненных пассивированными наночастицами $Fe_{окс}$: введение наполнителя вызывает снижение прочности композитов при разрыве. При дальнейшем увеличении степени наполнения ход зависимостей начинает отличаться. Разрывная прочность композитов ПС/ $Fe_{окс}$ снижается до величины в 1,77 МПа при наполнении 50%. В то же время зависимость σ_p от степени наполнения для системы ПС/ $Fe_{СКИ}$ проходит через максимум при наполнении 35%. В среднем при степенях наполнения от 20 до 50 % разрывная прочность композитов ПС/ $Fe_{СКИ}$ на 1,44 МПа больше, чем композитов ПС/ $Fe(окс)$.

Введем коэффициент упрочнения β , который характеризует относительное увеличение разрывной прочности композитов σ_p , наполненных модифицированными наночастицами $Fe_{СКИ}$, по сравнению с прочностью композитов на основе пассивированных наночастиц $Fe_{окс}$:

$$\beta = \frac{\sigma_p(Fe_{СКИ}) - \sigma_p(Fe_{окс})}{\sigma_p(Fe_{окс})}.$$

На рисунке 1.9 показана зависимость коэффициента упрочнения β от содержания частиц наполнителя. Как видно из рисунка, при степенях наполнения до 20% использование модифицированных наночастиц железа для наполнения ПС не приводит к выигрышу в прочности композитов. При дальнейшем увеличении степени наполнения наблюдается рост значений коэффициента β , который при степени наполнения 50% достигает значения 0,7. Это говорит о том, что при данной степени наполнения прочность при разрыве композитов на основе модифицированных наночастиц на 70% больше прочности композитов системы ПС/ $Fe_{окс}$. Дальнейшее увеличение степени наполнения, скорее всего, приведет к снижению параметра β в силу слишком высоких степеней наполнения. Представляет интерес соотнести механические свойства композитов, наполненных модифицированными и пассивированными наночастицами Fe, с параметрами межфазного взаимодействия для соответствующих композитов.

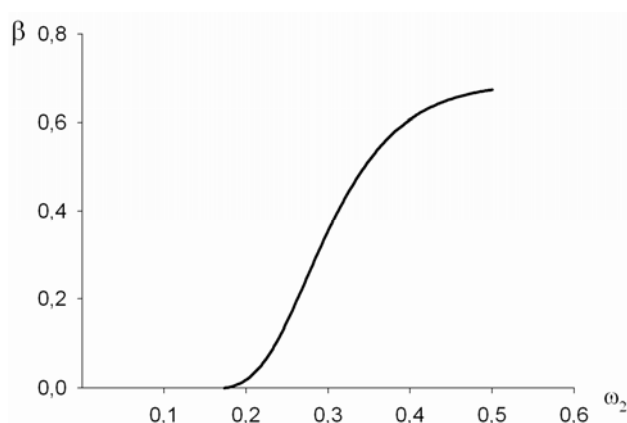


Рис. 1.9 Зависимость коэффициента упрочнения β от степени наполнения композитов на основе ПС.

На рисунке 1.10 приведена гистограмма значений предельной энтальпии адгезии, параметров стеклообразной структуры полимеров γ и l_0 , и прочности при разрыве при степени наполнения 50%. Из рисунка видно, что большее по абсолютной величине значение предельной энтальпии адгезии в системе ПС/Fe_{СКИ} соответствует большей разрывной прочности композитов и большей характеристической толщине абсорбционных слоев l_0 , а также меньшим значениям параметра γ . Меньшие значения параметра γ говорят о меньшей рыхлости и неравновесности композитов, наполненных модифицированными наночастицами Fe_{СКИ}. Уменьшение разрыхленности граничных слоев, увеличение их протяженности и усиление адгезионного взаимодействия между компонентами композита способствуют упрочнению полимерной матрицы и росту значений напряжения при разрыве композитов, наполненных модифицированными наночастицами Fe_{СКИ}.

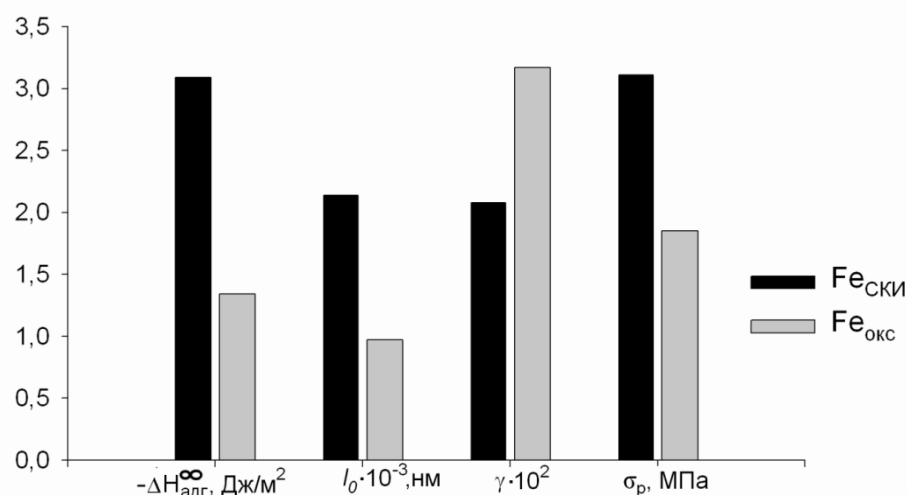


Рис. 1.10. Гистограмма параметров межфазного взаимодействия и напряжения при разрыве при степени наполнения 50% для композитов на основе ПС.

1.5 Магнитные свойства композитов на основе изопренового каучука, наполненного модифицированными наночастицами железа.

Магнитные свойства композитов на основе изопренового каучука, наполненного модифицированными наночастицами Fe_{ОК}, Fe_Г, Fe_Г, Fe_{СКИ}, Fe_{ПС}, были исследованы с помощью вибрационного магнитометра ВМ-114 по методике, приведенной в разделе 1.2. В качестве системы сравнения были использованы композиты на основе изопренового каучука, наполненного наночастицами железа с оксидной оболочкой. Кривые размагничивания композитов на основе изопренового каучука, наполненного модифицированными наночастицами Fe_{СКИ}, представлены на рис. 1.11. Для остальных наполнителей кривые размагничивания имеют аналогичный вид.

Как видно из рисунка 1.11, кривые размагничивания имеют сигмоидальную форму. Полученные зависимости стремятся к насыщению в области больших по значению внешних

магнитных полей. Кривая размагничивания при 100% наполнении отвечает кривой размагничивания для наночастиц Fe_{СКИ}. При уменьшении содержания магнитных наночастиц в композите происходит снижение значений удельной намагниченности, при которой достигается насыщение. При всех изученных концентрациях наполнителя полученные кривые характеризуются малыми значениями остаточной удельной намагниченности и коэрцитивной силы, что типично для магнитомягких материалов.

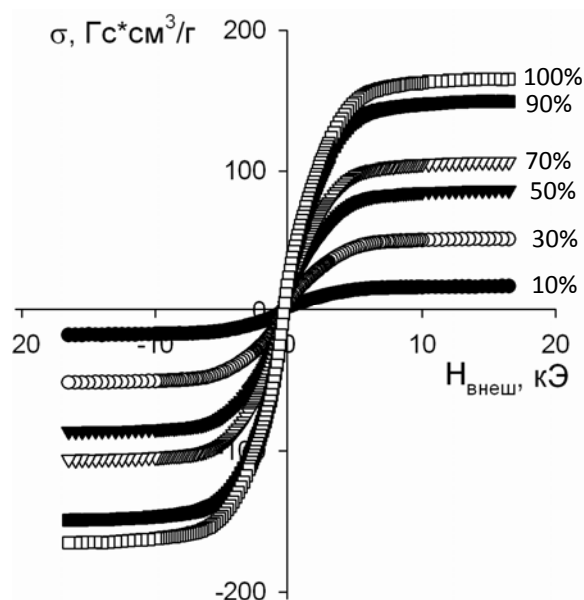


Рис. 1.11 Кривые размагничивания композитов на основе изопренового каучука, наполненного модифицированными наночастицами Fe_{СКИ}.

Из кривых размагничивания была получена информация о величине коэрцитивной силы композитов. Коэрцитивная сила H_c является магнитной характеристикой, наиболее чувствительной к изменению природы поверхности магнитной фазы. На рисунке 1.12 представлена зависимость коэрцитивной силы композитов от содержания наночастиц. Значение коэрцитивной силы для всех композитов невелико и лежит в интервале от 28 до 46 кА/м. С увеличением степени наполнения для всех систем наблюдается снижение значений H_c . Снижение значений коэрцитивной силы при увеличении степени наполнения связано с наличием цепочечных агрегатов наночастиц в композите, которые при увеличении степени наполнения начинают магнитостатически взаимодействовать друг с другом, эффективно уменьшая поле магнитной анизотропии и значение H_c . Наибольшие значения коэрцитивной силы были получены для композитов СКИ/Fe_{ОК}, наименьшие – для композитов, наполненных наночастицами Fe_Т. При высоких степенях наполнения значения H_c для всех систем примерно равны и составляют 30-32 кА/м. Зависимость коэрцитивной силы от степени наполнения для композитов, наполненных наночастицами Fe_{ОКС}, лежит примерно в середине облака значений H_c для композитов,

наполненных модифицированными частицами. Из этого можно сделать вывод о том, что модификация поверхности наночастиц железа не приводит к существенному изменению величины коэрцитивной силы композитов на основе изопренового каучука.

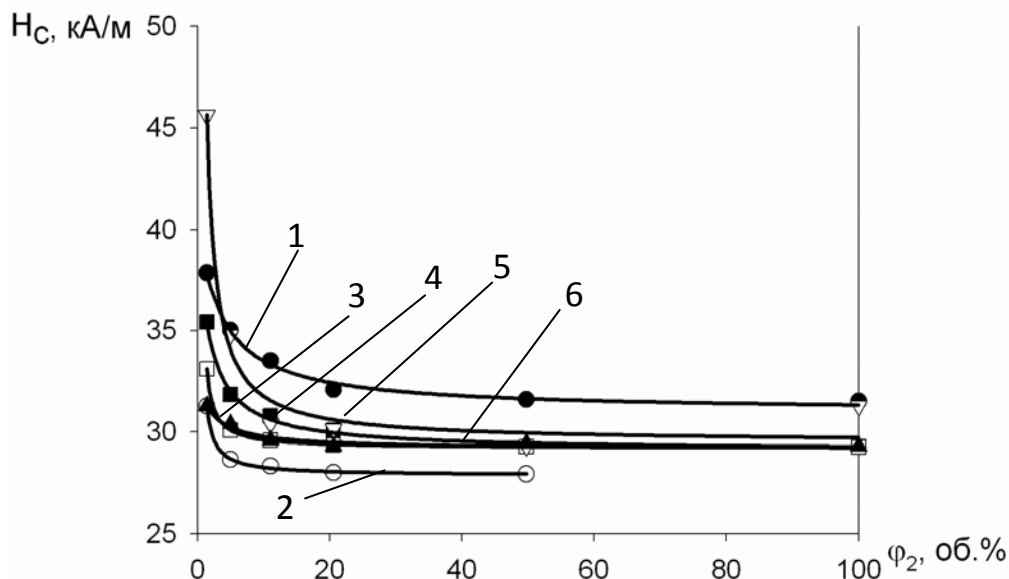


Рис. 1.12 Зависимость коэрцитивной силы композитов от содержания наночастиц: 1- FeOK; 2-FeГ; 3-FeСКИ; 4-FeПС; 5- FeГ; 6- Feокс.

Другой важной характеристикой магнитоуполненных полимерных композитов является остаточная магнитная индукция B_r , график зависимости которой от содержания модифицированных наночастиц приведен на рисунке 1.13.

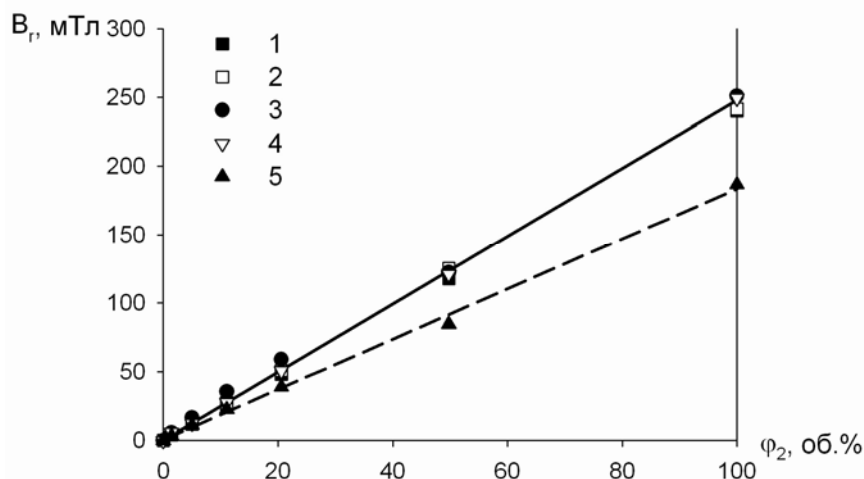


Рис. 1.13.Зависимость остаточной магнитной индукции композитов от содержания наночастиц: 1-FeСКИ; 2- FeПС; 3- FeOK; 4-FeГ; 5- Feокс.

Как видно из рисунка 1.13., величина B_r для модифицированных и пассивированных наночастиц Fe линейно возрастает с увеличением содержания магнитного наполнителя. Полимерные композиты, наполненные модифицированными частицами, при одинаковом

содержании наполнителя обладают одними и теми же значениями остаточной магнитной индукции, что говорит о том, что природа модификатора не влияет на значение B_r . Значения остаточной магнитной индукции для композитов на основе наночастиц Fe, пассивированных оксидной пленкой, лежат ниже значений B_r для модифицированных наночастиц. По-видимому, это связано с наличием оксидной оболочки на поверхности пассивированных наночастиц Fe, которая обладает меньшим значением остаточной магнитной индукции, чем металлическое железо.

1.6 Влияние дисперсности частиц наполнителя на магнитные свойства композитов.

Методом вибрационной магнитометрии (раздел 1.2) были получены кривые размагничивания для всех полимерных композитов на основе СКИ, ПХП и СКН-18, представляющие собой зависимости удельной намагниченности от напряженности внешнего магнитного поля. На рисунке 1.14 приведены кривые размагничивания для композитов на основе изопренового каучука, наполненного микро- и наночастицами Fe, а. Кривые размагничивания композитов на основе СКН-18 и ПХП выглядели аналогичным образом. Из рисунка видно, что кривые размагничивания представляют собой сигмоидальные зависимости, стремящиеся к насыщению в области больших значений напряженности внешнего магнитного поля. Насыщение характеризуется неизменностью величины удельной намагниченности при росте напряженности магнитного поля. Значения удельной намагниченности при насыщении для микро- и наночастиц возрастают при увеличении степени наполнения. Наибольшие значения удельной намагниченности при насыщении получены для чистых порошков железа.

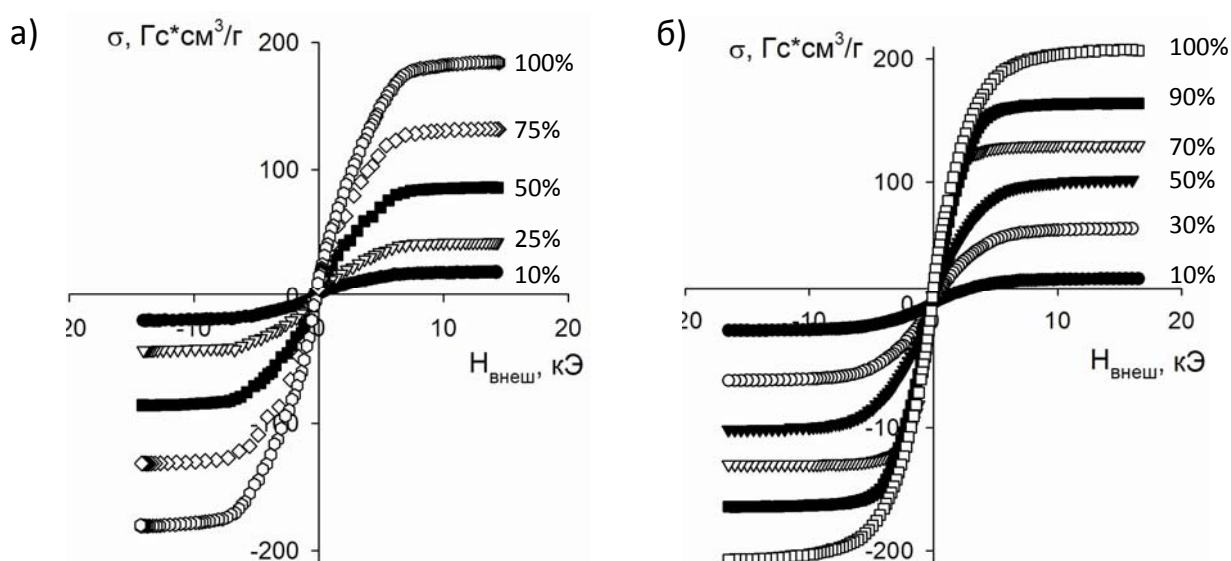


Рис. 1.14 Кривые размагничивания композитов на основе СКИ, наполненного: а) наноFe, б) микроFe при разных степенях наполнения.

На рисунке 1.15 показана зависимость остаточной магнитной индукции B_r от объёмной доли наполнителя. Во всех случаях B_r композитов линейно увеличивается с увеличением объёмной доли магнитного порошка в полимерной матрице. Композиты на основе различных полимерных матриц, наполненных одним и тем же магнитным порошком, характеризуются общей зависимостью остаточной магнитной индукции от степени наполнения. Это свидетельствует о том, что остаточная магнитная индукция не зависит от природы рассмотренных эластомеров, характера их взаимодействия с наполнителем и определяется только содержанием магнитного наполнителя в системе. Из рисунка 1.15. видно, что наибольшими значениями B_r обладают композиты, наполненные микрочастицами железа, а наименьшими – композиты на основе наночастиц железа. То есть, увеличение дисперсности частиц железа приводит к снижению величины остаточной магнитной индукции приблизительно на 20%.

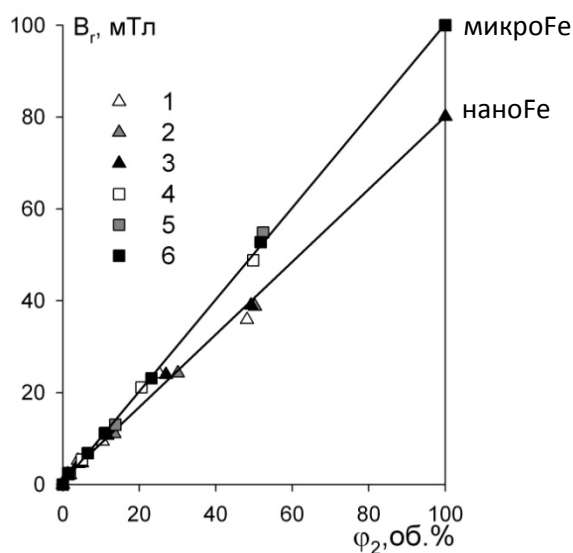


Рис. 1.15. Концентрационная зависимость остаточной магнитной индукции для композитов 1- СКИ/наноFe; 2-ПХП/наноFe; 3- СКН-18/наноFe; 4-СКИ/микроFe; 5- ПХП/микроFe; 6-СКН-18/микроFe.

На рисунке 1.16 представлены концентрационные зависимости коэрцитивной силы для композитов, наполненных частицами железа различной дисперсности.

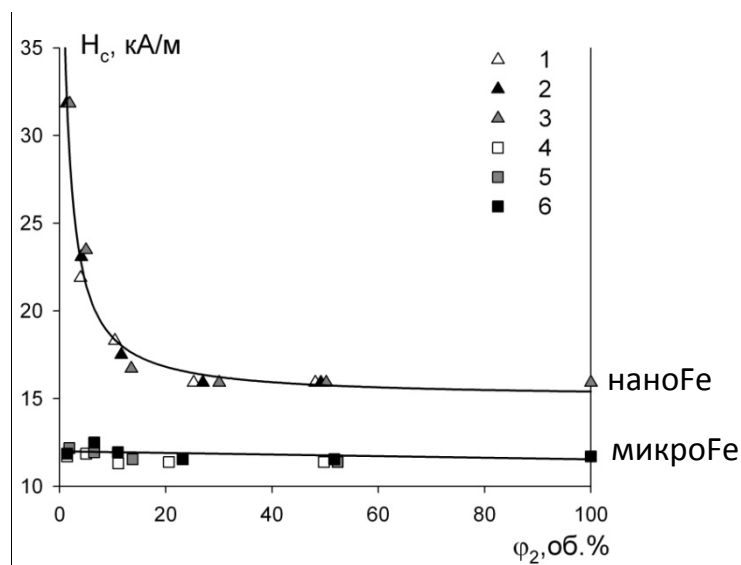


Рис. 1.16 Концентрационная зависимость коэрцитивной силы для композитов: 1-СКИ/наноFe; 2-СКН-18/наноFe; 3-ПХП/наноFe; 4- СКИ/микроFe; 5-ПХП/микроFe; 6- СКН-18/микроFe.

Для композитов на основе разных каучуков, наполненных одним и тем же наполнителем, наблюдается общая зависимость величины H_c от объемного содержания наполнителя. Это указывает на то, что природа полимерной матрицы не влияет на величину коэрцитивной силы композитов на основе микро- Fe и наночастиц Fe, т.е. различие в адгезионном взаимодействии в композитах на основе СКИ, ПХП и СКН-18 не сказывается на коэрцитивной силе магнитомягких композитов. Наблюдаемые зависимости коэрцитивной силы от степени наполнения согласуются с аналогичными данными для ряда полимерных матриц, представленными в литературе [23, 24].

Из рисунка 1.16 видно, что коэрцитивная сила композитов на основе микрочастиц железа мала (12 кА/м) и не зависит от объемной доли наполнителя. В случае композитов, наполненных наночастицами Fe, коэрцитивная сила составляет 16-32 кА/м и уменьшается с увеличением доли порошка. Наиболее резкое изменение наблюдается при увеличении объёмной доли наполнителя до 25%, после чего величина коэрцитивной силы практически не изменяется. Сравнение зависимостей H_c от степени наполнения для композитов, наполненных микро- и нанопорошками железа, показало, что уменьшение размеров частиц железа приводит к росту значений коэрцитивной силы, что соотносится с данными, имеющимися в литературе [25].

Уменьшение величины H_c при росте содержания наночастиц Fe в полимерной матрице обусловлено наличием цепочечных агрегатов наночастиц, которые при увеличении степени наполнения сближаются и начинают магнитостатически взаимодействовать между собой, эффективно уменьшая значение коэрцитивной силы материала. Образование малых цепочечных агрегатов наночастицами ферромагнетиков является хорошо известным фактом [26]. На рисунке 1.17 представлена электронная микрофотография малых цепочечных агрегатов наночастиц железа, использованных в работе.

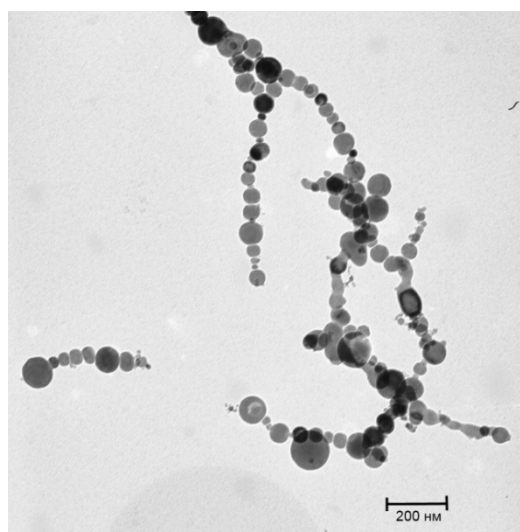


Рис. 1.17 Электронная микрофотография малых цепочечных агрегатов наночастиц Fe.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере систем наполненных полимерных композитов проведен анализ межфазного взаимодействия с использованием термодинамического подхода, включающего экспериментальное определение величины энтальпии смешения компонентов и обработку экспериментальных данных параметрическими уравнениями, исследованы механические и магнитные свойства микро- и нанокомпозитов.

Рассмотрено влияние природы полимерной матрицы в ряду ПБМА – БМК-1 – БМК-5 – ПМАК на энтальпию межфазного взаимодействия с полярной поверхностью NiO. В отличие от ранее изученных [13] композитов на основе тех же полимерных матриц и металлического никеля с неполярной углеродной поверхностью, где межфазное взаимодействие носит неспецифический характер, в композициях с NiO реализуется специфическое взаимодействие за счет звеньев метакриловой кислоты. Наличие звеньев метакриловой кислоты в цепи полимера обеспечивает возможность специфического донорно-акцепторного или кислотно-основного взаимодействия, которое проявляется в увеличении значений предельной энтальпии адгезии.

Показано влияние наполнителя NiO на стеклообразную структуру полимеров (мет)акрилового ряда. Сильное межфазное взаимодействие фиксирует неравновесные конформации макромолекул на поверхности наполнителя, что коррелирует с увеличением величины доли метастабильных вакансий и характерной толщины адгезионного слоя. Таким образом, результаты термодинамического анализа концентрационных зависимостей энтальпии смешения, свидетельствуют об усилении неравновесной стеклообразной структуры полимеров в присутствие наполнителя.

Для стеклообразной матрицы ПС, наполненной наночастицами Fe, покрытыми изопреновым каучуком, показано, что модификация поверхности способствует улучшению адгезионного взаимодействия в 2,3 раза, увеличению протяженности граничных слоев в композите вдвое одновременно с уменьшением их рыхлости на треть.

Исследование прочностных характеристик композитов на основе ПС, наполненного модифицированными и пассивированными наночастицами Fe, показало, что модификация поверхности наночастиц способствует увеличению прочности композитов на 70% при степенях наполнения 30÷50 масс.%. Это обусловлено улучшением адгезионного взаимодействия в композите и уменьшением рыхлости граничных слоев в результате покрытия поверхности наночастиц Fe слоем модификатора.

Установлено, что коэрцитивная сила композитов, наполненных модифицированными наночастицами, уменьшается при увеличении степени наполнения. Остаточная магнитная индукция композитов, наполненных модифицированными наночастицами, не зависит от природы модифицирующей среды и линейно увеличивается при увеличении содержания магнитного

наполнителя. Установлено, что композиты на основе пассивированных наночастиц Fe обладают меньшими значениями остаточной магнитной индукции, чем композиты с модифицированными наночастицами, что, вероятно, связано с наличием оксидной оболочки у пассивированных наночастиц Fe, обладающей меньшей остаточной магнитной индукцией, чем металлическое железо.

В целом, модификация активной поверхности наночастиц Fe способствует улучшению межфазного взаимодействия в композите. В результате этого композиты на основе модифицированных наночастиц Fe обладают лучшими механическими свойствами, чем композиты, наполненные наночастицами Fe с оксидной поверхностью. При этом магнитные свойства композитов в результате модификации поверхности частиц наполнителя изменяются незначительно.

На примере эластичных магнитомягких композитов на основе диеновых каучуков СКИ, СКН-18, ПХП, наполненных микро- и наночастицами железа, показано, что увеличение степени дисперсности частиц железа приводит к росту коэрцитивной силы и уменьшению величины остаточной магнитной индукции композитов на 20%. Установлено, что коэрцитивная сила микрокомпозитов не зависит от степени наполнения. В то время как увеличение степени наполнения нанокомпозитов приводит к снижению коэрцитивной силы в результате увеличения магнитостатического взаимодействия между цепочечными агрегатами наночастиц железа в композите.

Поставленные в работе задачи выполнены в полном объеме.

Результаты выполненной научно-исследовательской работы являются составной частью диссертации Петрова А.В. на тему «Термодинамика смещения магнитонаполненных полимерных композитов: влияние межфазного взаимодействия на магнитные и механические свойства». Диссертационная работа была успешно защищена 01 июля 2013 года на заседании диссертационного совета Д 212.285.23 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». Автореферат диссертации прилагается.

По результатам выполненной работы в журнал «Высокомолекулярные соединения» направлена статья под названием «Термодинамика межфазного взаимодействия в композициях на основе нанодисперсного NiO и производных метакриловой кислоты». Планируемая дата выхода статьи октябрь-декабрь 2013 года.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. – М.: Химия, 1974 – 392 с.
2. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. – Киев: Наук. думка, 1977. – 303 с.
3. Штаркман, Б.П. Основы разработки термопластичных полимерных материалов. – Нижний Новгород: Нижегородский гуманитарный центр, 2004. – 328 с.
4. Зимон А.Д. Адгезия пленок и покрытий. – М.: Химия, 1977. – 352 с.
5. Moczko J., Pukanszky B. Polymer micro and nanocomposites: Structure, interaction, properties // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2008. – V. 14. № 5 – P. 535-563.
6. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. – М.: Госхимиздат, 1987. – 528 с.
7. Сафронов А.П., Терзиян Т.В. Энтальпия разбавления – прямая характеристика энергетического спектра межмолекулярных взаимодействий в растворах и гелях полимеров// Высокомолек. Соед. А. – 2008. – Т. 50. – № 7. – С. 1150-1161.
8. Сафронов А.П., Сомова Т.В. Термодинамика смешения поливинилхлорида с фталатными пластификаторами // Высокомолек. соед. А. – 2002. –Т. 44. –№ 11. – С. 2014-2022.
9. Safronov A.P., Somova T.V., Suvorova A.I., Fisch M.H., Stewen U., Bacaloglu R., Dooley T. Mechanism of organotin stabilization of poly(vinyl chloride). 6. Compatibility of organotin stabilizers with PVC// J. Vinyl Additive Tehnol. 2003. V. 9. № 3. P. 127-137.
10. Сафронов А.П., Терзиян Т.В., Калинина Е.Г., Пузырев И.С., Ятлук Ю.Г., Галяутдинова А.С. Адсорбция и адгезия полимеров к поверхности наночастиц YSZ в жидкой среде и композитной пленке // Рос. нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – № 9-10. – С. 81-89.
11. Истомина А.С., Сафронов А.П., Тимошенкова О.Р., Пастухов А.В. Влияние степени дисперсности и морфологии порошка цинка на термодинамику его взаимодействия с полистиролом в растворе и композитной пленке// Высокомолек. соед. А. –2010. –Т. 52. –№ 9. – С. 1602-1611.
12. Сафронов А.П., Истомина А.С., Терзиян Т.В., Полякова Ю.И., Бекетов И.В. Влияние межфазной адгезии и неравновесной стеклообразной структуры полимера на энтальпию смешения наполненных композитов на основе полистирола // Высокомолек. соед. А. – 2012. – Т. 54. – № 3. – С. 411–421.
13. Петров А.В., Сафронов А.П., Терзиян Т.В., Бекетов И.В. Влияние природы полимерной матрицы на энтальпию адгезионного взаимодействия в композитах, наполненных наночастицами никеля //Высокомолекулярные соединения.-2012.-Т.54.-№ 11.- С.840-848.
14. Браун Д., Шердрон Г., Керн В Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров. – пер. с немец. – М.: Химия, 1976. – 256 с.

-
15. Kotov Yu.A. Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders// J. Nanoparticle Research. – 2003. – V. 5. – № 5-6. – P.539-550.
16. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – пер. с англ., 2-е изд. – М.: Мир, 1984. – 310 с.
17. Жуховитский А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия.- М.:Металлургия. 1968.- 520 с.
18. Бессонов Ю.С., Тагер А.А., Юшкова С.М., Комаров Н.Н., Гузеев В.В, Рафиков М.Н. Термодинамическое исследование взаимодействия в наполненных композициях поливинилхлорида// Высокомолек. соед. А.-1978.- Т. 20.- № 1.- С.99 – 105.
19. Гузеев В.В., Юшкова С.М., Березов Л.В., Мозжухин В.Б., Ванина Г.В., Тагер А.А. Термодинамический подход к разработке принципов получения пластизолов// Высокомолек. соед. А.- 1986.- Т. 28.- № 12.- С. 2607 – 2611.
- 20 Энциклопедия полимеров в 3-х т. под ред. В.А. Каргина. – М.: Советская энциклопедия, 1972. – Т. 1. – 1224 с.
- 21 FQS Poland Sp. z o. o.: <http://www.fqs.pl>.
22. Полимерные смеси: в 2-х т. /под ред. Д. Пола и С. Ньюмена. – М.: Мир, 1981. – Т. 1 – 551 с.
- 23 Алексеев А.Г., Корнев А.Е. Эластичные магнитные материалы,. – М.: Химия, 1976. – 200 с.
- 24 Kong I., Ahmada S.H., Abdullah M.H, Hui D., Yusoff A.N.,Puryanti D. Magnetic and microwave absorbing properties of magnetite–thermoplastic natural rubber nanocomposites //J. Magn. Magn. Mater. – 2010. – V. 322. – № 21. – P. 3401-3409.
- 25 Tolochko O.V., Arif M., Lee D.W., Choi C.J., Kim D. Structure and magnetic properties of iron based nanoparticles with oxide shells // Technical physics letters. – 2005. – V. 31. – № 9. – P. 779-781.
26. Zubarev A.Y., Iskakova L.Y., Kostenko V.O. Kinetics of growth of chain aggregates in magnetic suspensions // Colloid journal. – 2010. – V. 72. – № 6. – P. 799-805.